

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-31802

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(51)Int.Cl.  
H 01 L 21/3065  
C 23 F 4/00

識別記号  
H 01 L 21/3065  
E 9352-4K

F I

H 01 L 21/302

技術表示箇所  
F

審査請求 未請求 請求項の数25 O.L (全16頁)

(21)出願番号

特願平6-165153

(22)出願日

平成6年(1994)7月18日

(71)出願人

000005108  
株式会社日立製作所

東京都千代田区神田櫻河台四丁目6番地

(72)発明者

田子 一良

茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株

式会社日立製作所エネルギー研究所内

(72)発明者

歴見 秀之

茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株

式会社日立製作所エネルギー研究所内

(72)発明者

徳永 尚文

東京都府中市今井町2362番地 株式会社日

立製作所デバイス開発センタ内

(74)代理人

弁理士 春日 誠

(54)【発明の名称】 エッチング方法及びエッチング装置

## (57)【要約】

【目的】SiO<sub>2</sub>エッチレートを低下させることなく選択比を向上することができるエッチング方法及びエッチング装置を提供することにある。

【構成】エッチングガス2 1にはC<sub>n</sub>F<sub>m</sub> (m > n ≥ 2又はn = 4, m = 1) で表されるガスとC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>ガスとが含まれる。プラズマ生成室3 aにはマイクロ波が導入されるとともに磁場が加えられ、エッチングガス2 1は電子サイクロotron共鳴によりプラズマ化されて解離しプラズマ4と中性解離種とが生成する。中性解離種はフルオロ膜としてSiO<sub>2</sub>酸化膜上に付着し、イオン性解離種が衝突することによってSiO<sub>2</sub>膜表面が所定形状にエッチングされる。ここでC<sub>n</sub>F<sub>m</sub> (m > n ≥ 2又はn = 4, m = 1) はSiO<sub>2</sub>エッチング性が大きく、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>はSi保護性・レジスト保護性・Si<sub>n</sub>N<sub>x</sub>保護性・SiO<sub>x</sub>付着性が大きいので、選択比 ((SiO<sub>2</sub>エッチレート)/(Siエッチレート)or(レジストエッチレート)or(Si<sub>n</sub>N<sub>x</sub>エッチレート)) を向上することができる。

Φ	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>
Φ	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>
Φ	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>
Φ	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>
Φ	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> , F, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF, C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF <sub>2</sub>

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エッチングガスに変動する電磁界を加えてプラズマを発生させ、Si基板に形成されたSiO<sub>2</sub>膜表面を所定の形状にプラズマエッチングするエッチング方法において、

前記エッチングガスは、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>保護性のいずれもが大きくSiO<sub>2</sub>付着性が小さくない性質を有する第1のガスと、SiO<sub>2</sub>エッチング性の大きい性質を有する第2のガスとを含むことを特徴とするエッチング方法。

【請求項2】 請求項1記載のエッチング方法において、前記第1のガスは、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>保護性のいずれもが大きくSiO<sub>2</sub>付着性が小さくない第1の解離種を生成するガスであることを特徴とするエッチング方法。

【請求項3】 請求項1記載のエッチング方法において、前記第2のガスは、SiO<sub>2</sub>エッチング性の大きい第2の解離種を生成するガスであることを特徴とするエッチング方法。

【請求項4】 請求項1記載のエッチング方法において、前記第1のガスは、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>及びC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>'のうち少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項5】 請求項1記載のエッチング方法において、前記第2のガスは、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> (m>n≥2) 及びCF<sub>y</sub>のうち少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項6】 請求項1記載のエッチング方法において、前記第1のガスは、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>及びC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>'のうち少なくとも一方であり、前記第2のガスは、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> (m>n≥2) 及びCF<sub>y</sub>のうち少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項7】 請求項6記載のエッチング方法において、前記第1のガスは、CO及びC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>の少なくとも一方をさらに含むことを特徴とするエッチング方法。

【請求項8】 請求項1記載のエッチング方法において、前記第1のガスは、C<sub>x</sub>O<sub>y</sub>であり、前記第2のガスは、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> (m>n≥2) 及びCF<sub>y</sub>のうち少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項9】 請求項1記載のエッチング方法において、前記第1のガスはCOであり、前記第2のガスはC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項10】 請求項1又は5記載のエッチング方法において、前記エッチングガスは、前記第1のガスを選択的に励起し解離させて第1の解離種を生成させる第3のガスをさらに含み、かつ前記第1のガスはC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項11】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスは、分子軌道計算による前記第1の解離種のしきいエネルギーとほぼ等しい準安定準位エネルギーを備えた不活性ガスであることを特徴とするエ

## エッチング方法。

【請求項12】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスは、前記エッチングガス全体に対する体積比が50%以上であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項13】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスは、He, Ne, Ar, Xeのうち少なくとも1つであることを特徴とするエッチング方法。

10 【請求項14】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第1の解離種は、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, CF及びCF<sub>y</sub>'のうち少なくとも1つであることを特徴とするエッチング方法。

【請求項15】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスはHeであり、前記第1の解離種はCF及びCF<sub>y</sub>'であることを特徴とするエッチング方法。

20 【請求項16】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスはNeであり、前記第1の解離種はCF及びCF<sub>y</sub>'であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項17】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスはArであり、前記第1の解離種はCFであることを特徴とするエッチング方法。

【請求項18】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスはXeであり、前記第1の解離種はC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>及びCFであることを特徴とするエッチング方法。

30 【請求項19】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第1のガスは、CO及びC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>の少なくとも一方をさらに含むことを特徴とするエッチング方法。

【請求項20】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第3のガスの前記エッチングガス全体に対する体積比を増加させることにより、前記SiO<sub>2</sub>膜表面に衝突するイオン数を増加させることを特徴とするエッチング方法。

40 【請求項21】 請求項10記載のエッチング方法において、前記第1のガスの前記エッチングガス全体に対する体積比を増加させることにより、SiO<sub>2</sub>酸化膜表面の活性サイトを増加させることを特徴とするエッチング方法。

【請求項22】 エッチングガスに変動する電磁界を加えて前記エッチングガスを解離させることによりイオン性解離種及び電子からなるプラズマと中性解離種とを発生させ、この中性解離種をSi基板に形成されたSiO<sub>2</sub>膜表面に付着させるとともにその付着した中性解離種に前記イオン性解離種を衝突させることにより、前記SiO<sub>2</sub>膜表面を所定の形状にエッチングするエッチング方法において、

前記エッチングガスは、Si保護性・レジスト保護性・

S<sub>i</sub>, N<sub>x</sub>保護性のいずれもが大きくSiO<sub>x</sub>付着性が小さくない性質を有する第1のガスと、SiO<sub>x</sub>エッティング性の大きい性質を有する第2のガスとを含むことを特徴とするエッティング方法。

【請求項23】上部にSiO<sub>x</sub>膜が形成されたSi基板が内部に配置されるとともにエッティングガスが導かれる容器と、その容器に導かれたエッティングガスに変動する電磁界を加えてプラズマを発生させるプラズマ発生手段とを備え、前記SiO<sub>x</sub>膜表面を所定の形状にプラズマエッティングするエッティング装置において、前記エッティングガスは、C<sub>x</sub>F<sub>m</sub>, C<sub>x</sub>F<sub>n</sub>及びC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>のうち少なくとも1つと、C<sub>x</sub>F<sub>m</sub> (m > n ≥ 2) 及びCF<sub>x</sub>のうち少なくとも一方とを含むことを特徴とするエッティング装置。

【請求項24】請求項23記載のエッティング装置において、前記プラズマ発生手段は、前記容器内にマイクロ波を導入するとともに磁場を発生させ、前記エッティングガスを電子サイクロトロン共鳴によってプラズマ化する手段であることを特徴とするエッティング装置。

【請求項25】請求項23記載のエッティング装置において、前記エッティングガスは、C<sub>x</sub>F<sub>m</sub>と、C<sub>x</sub>F<sub>n</sub> (m > n ≥ 2) 及びCF<sub>x</sub>のうち少なくとも一方と、He, Ne, Ar, Xeのうち少なくとも1つとを含むことを特徴とするエッティング装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プラズマエッティングによるエッティング方法に係わり、特に、半導体装置のエッティングプロセスに好適なエッティング方法及びそのエッティング方法を実施するエッティング装置に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】IC・LSI等の半導体装置は、表面にSiO<sub>x</sub>酸化膜を形成したSi基板とその基板の上に設けられた半導体要素（ダイオード等）からなる半導体チップをリードフレームの上面に搭載し、半導体チップの端子とリードフレームのリードとの間を金属細線で接続して構成されている。この基板の形成にあたってはSiO<sub>x</sub>酸化膜をエッティングにより所定の形状に形成するが、このエッティングプロセスにおいては、微細パターン形成を目的としプラズマエッティングが行われている。このプラズマエッティングにおいては、例えば反応室内にエッティングガスとしてC<sub>n</sub>F<sub>m</sub> (m > n ≥ 2 又は m = 4, n = 1) で表されるガス（以下適宜、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>系ガスと略す）を導入し、電極に高圧を印加して放電させプラズマを生成すると共に、プラズマ中の電子との衝突によってこのC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>系ガス分子を解離させる。このとき原則として中性解離とイオン性解離とが生じ、中性解離種である付着性のラジカル・分子がフルオロ膜としてSiO<sub>x</sub>酸化膜上に付着するとともに、イオン性解離によって生じたイオンがこのフルオロ膜に衝突することにより付

着した中性解離種とSiO<sub>x</sub>とが気化し、SiO<sub>x</sub>酸化膜を所定の形状に刻むことができる。

【0003】かかるプラズマエッティング装置には、電磁波の導入方法とプラズマの生成方法の違いにより、方式の違う装置が存在し、反応室内圧力の大きさが異なる。ECRマイクロ波、ヘリコン、マグネットロン、RFの各プラズマ装置では、それぞれの圧力のおよその範囲は、1~5mTorr, 10~100mTorr, 10~100mTorr, 100~1000mTorrである。

10 RFのような高圧力の装置では、主ガスとしてArを使用する。Arの励起、電離には高エネルギーの電子が消費されるため、導入ガス分子の解離には低エネルギーの電子が使われる。導入ガス分子としては、CF<sub>x</sub>, CHF<sub>x</sub>が用いられる。また、マグネットロンにおいても、Arを混合する場合がある。

【0004】ここにおいて、近年、高集積化の進展により、64MDRAM以降の半導体装置におけるSiO<sub>x</sub>酸化膜のエッティングでは、アスペクト比（深さ／底辺長さ）の高い溝又は穴を掘る技術が求められている。アスペクト比を高くするには、エッチレート・アスペクト比の場所による差異や保護膜の薄膜化をカバーするために、選択比 (= (SiO<sub>x</sub>エッチレート) / (SiO<sub>x</sub>以外エッチレート)) の向上が不可欠になる。

【0005】ここにおいて、半導体チップのSi基板上のSiO<sub>x</sub>酸化膜のエッティングは、SiO<sub>x</sub>酸化膜の上にレジストによるパターンを形成し、これをマスクとしてSiO<sub>x</sub>酸化膜のみを所定形状にエッティングする。したがって、選択比の向上のためには、SiO<sub>x</sub>エッチレートと、Siエッチレート・レジストエッチレートとの比を大きくしなければならない。また近年、エッティングにより極細の溝を得ようとする場所の両側におけるSiとSiO<sub>x</sub>酸化膜との間に予めpolySiの電極を埋め込み、この後でエッティングを行うことにより高いアスペクト比を得る手法が行われており、この場合、そのpolySi電極の外側をSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>で覆う構造となるので、選択比の向上を考える場合には、このSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>エッチレートも考慮を入れる必要がある。すなわち、以上より、向上すべき選択比 = (SiO<sub>x</sub>エッチレート) / ((Siエッチレート) or (レジストエッチレート) or (Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>エッチレート)) となる。そしてこのとき、エッティングガスのSiO<sub>x</sub>付着性が大きくかつSiO<sub>x</sub>エッティング性が大きくなればSiO<sub>x</sub>エッチレートが大きくなり、またSi保護性・レジスト保護性・Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>保護性が大きくなればSiエッチレート、レジストエッチレート若しくはSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>エッチレートが小さくなる関係となる。

【0006】このような選択比の向上に関する公知技術として、例えば、特開昭57-108267号公報がある。この公知技術は、エッティングガスにC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>を用いてSiO<sub>x</sub>酸化膜をプラズマエッティングすることにより、Si基板上のSiO<sub>x</sub>酸化膜を選択的にエッティングし、

選択比を向上させるものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公知技術においては以下の問題点が存在する。一般に、半導体装置のSiO<sub>2</sub>酸化膜のエッチングにおいては、生産性等の観点からSiO<sub>2</sub>エッチレート約0.4 μm/分以上が要求されている。よって例えば、1993 DRY PROCESS SYMPOSIUM P103-108 HIGH RATE AND HIGH SELECTIVITY SiO<sub>2</sub>ETCHING EMPLOYING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA FIG3,6,9等に示されているように、従来のC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>系ガスを用いた場合においてもこれ以上のエッチレートとなるようにプラズマエッチングが行われる。

【0008】しかし、上記公知技術によれば、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>ガスを用いることによって、選択比(SiO<sub>2</sub>エッチレート/Siエッチレート)が従来のC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>系ガス(CF<sub>4</sub>・C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)を用いた場合に比し向上しているものの、SiO<sub>2</sub>エッチレートの値そのものは従来のC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>系ガス(CF<sub>4</sub>・C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)を用いた場合に比し大きく低下している。また、そもそも上記公知技術におけるエッチング条件は、従来のCF<sub>4</sub>ガスを用いた場合であってもエッチレートが約0.4 μm/分よりかなり小さく(CF<sub>4</sub>: 0.11 μm/分、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>: 0.09 μm/分)、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>を用いた場合ではそれよりさらに小さい0.065 μm/分であるので、このままこの公知技術の結果を半導体装置のSiO<sub>2</sub>酸化膜のエッチングに適用するのは妥当性がない。さらに、選択比を考える場合に、Siエッチレートしか考慮されておらずレジスト・Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>エッチレートについては考慮されていない。

【0009】本発明の目的は、SiO<sub>2</sub>エッチレートを低下させることなく選択比を向上することができるエッチング方法及びエッチング装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには、本発明によれば、エッチングガスに変動する電磁界を加えてプラズマを発生させ、Si基板に形成されたSiO<sub>2</sub>膜表面を所定の形状にプラズマエッチングするエッチング方法において、前記エッチングガスは、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>保護性のいずれもが大きくSiO<sub>2</sub>付着性が小さくない性質を有する第1のガスと、SiO<sub>2</sub>エッチング性の大きい性質を有する第2のガスとを含むことを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0011】好ましくは、前記エッチング方法において、前記第1のガスは、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>保護性のいずれもが大きくSiO<sub>2</sub>付着性が小さくない第1の解離種を生成するガスであることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0012】また好ましくは、前記エッチング方法において、前記第2のガスは、SiO<sub>2</sub>エッチング性の大きい第2の解離種を生成するガスであることを特徴とする

50

エッチング方法が提供される。

【0013】さらに好ましくは、前記エッチング方法において、前記第1のガスは、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>及びC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>のうち少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0014】また好ましくは、前記エッチング方法において、前記第2のガスは、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>(m>n≥2)及びC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>のうち少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0015】さらに好ましくは、前記エッチング方法において、前記第1のガスは、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>及びC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>のうち少なくとも一方であり、前記第2のガスは、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>(m>n≥2)及びC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>のうち少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0016】また好ましくは、前記エッチング方法において、前記第1のガスは、CO及びC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の少なくとも一方をさらに含むことを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0017】さらに好ましくは、前記エッチング方法において、前記第1のガスは、C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>であり、前記第2のガスは、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>(m>n≥2)及びC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>のうち少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0018】また好ましくは、前記エッチング方法において、前記第1のガスは、COであり、前記第2のガスは、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>であることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0019】さらに好ましくは、前記エッチング方法において、前記エッチングガスは、前記第1のガスを選択的に励起し解離させて第1の解離種を生成させる第3のガスをさらに含み、かつ前記第1のガスはC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>であることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0020】また、好ましくは、前記エッチング方法において、前記第3のガスは、分子軌道計算による前記第1の解離種のしきいエネルギーとほぼ等しい、準安定準位エネルギーを備えた不活性ガスであることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0021】さらに好ましくは、前記エッチング方法において、前記第3のガスは、前記エッチングガス全体に対する体積比が50%以上であることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0022】また好ましくは、前記エッチング方法において、前記第3のガスは、He, Ne, Ar, Xeのうち少なくとも1つであることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0023】さらに好ましくは、前記エッチング方法において、前記第1の解離種は、C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, CF及びC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>のうち少なくとも1つであることを特徴とするエッチング方法が提供される。

【0024】また好ましくは、前記エッチング方法にお

いて、前記第3のガスはHeであり、前記第1の解離種はCF及びCF'であることを特徴とするエッティング方法が提供される。

【0025】さらに好ましくは、前記エッティング方法において、前記第3のガスはNeであり、前記第1の解離種はCF及びCF'であることを特徴とするエッティング方法が提供される。

【0026】また好ましくは、前記エッティング方法において、前記第3のガスはArであり、前記第1の解離種は、CFであることを特徴とするエッティング方法が提供される。

【0027】さらに好ましくは、前記エッティング方法において、前記第3のガスはXeであり、前記第1の解離種はClF及びCFであることを特徴とするエッティング方法が提供される。

【0028】また好ましくは、前記エッティング方法において、前記第1のガスは、CO及びC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のうち少なくとも一方をさらに含むことを特徴とするエッティング方法が提供される。

【0029】さらに、好ましくは、前記エッティング方法において、前記第3のガスの前記エッティングガス全体に対する体積比を増加させることにより、前記SiO<sub>2</sub>膜表面に衝突するイオン数を増加させることを特徴とするエッティング方法が提供される。

【0030】また好ましくは、前記エッティング方法において、前記第1のガスの前記エッティングガス全体に対する体積比を増加させることにより、SiO<sub>2</sub>酸化膜表面の活性サイトを増加させることを特徴とするエッティング方法が提供される。

【0031】さらに上記目的を達成するために、本発明によれば、エッティングガスに変動する電磁界を加えて前記エッティングガスを解離させることによりイオン性解離種及び電子からなるプラズマと中性解離種とを発生させ、この中性解離種をSi基板に形成されたSiO<sub>2</sub>膜表面に付着させるとともにその付着した中性解離種に前記イオン性解離種を衝突させることにより、前記SiO<sub>2</sub>膜表面を所定の形状にエッティングするエッティング方法において、前記エッティングガスは、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>保護性のいずれもが大きくSiO<sub>2</sub>付着性が小さくない性質を有する第1のガスと、SiO<sub>2</sub>エッティング性の大きい性質を有する第2のガスとを含むことを特徴とするエッティング方法が提供される。

【0032】また上記目的を達成するために、本発明によれば、上部にSiO<sub>2</sub>膜が形成されたSi基板が内部に配置されるとともにエッティングガスが導かれる容器と、その容器に導かれたエッティングガスに変動する電磁界を加えてプラズマを発生させるプラズマ発生手段とを備え、前記SiO<sub>2</sub>膜表面を所定の形状にプラズマエッティングするエッティング装置において、前記エッティングガスは、Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>及びCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のうち少なくとも1つ

と、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(m>n≥2)及びCF<sub>n</sub>のうち少なくとも一方とを含むことを特徴とするエッティング装置が提供される。

【0033】好ましくは、前記エッティング装置において、前記プラズマ発生手段は、前記容器内にマイクロ波を導入するとともに磁場を発生させ、前記エッティングガスを電子サイクロトロン共鳴によってプラズマ化する手段であることを特徴とするエッティング装置が提供される。

【0034】また好ましくは、前記エッティング装置において、前記エッティングガスは、Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>と、C<sub>2</sub>F<sub>n</sub>(m>n≥2)及びCF<sub>n</sub>のうち少なくとも一方と、He、Ne、Ar、Xeのうち少なくとも1つとを含むことを特徴とするエッティング装置が提供される。

【0035】

【作用】以上のように構成した本発明においては、エッティングガスの備えた第1のガスが、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>保護性が大きい性質を有することにより、Siエッチャート・レジストエッチャート・Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>エッチャートが小さくなる。また第1のガスがSiO<sub>2</sub>付着性が小さくない性質を有するとともに第2のガスがSiO<sub>2</sub>エッチャートが大きい性質を有することにより、SiO<sub>2</sub>エッチャートが大きくなる。よって、結果として選択比((SiO<sub>2</sub>エッチャート)/(Siエッチャート)or(レジストエッチャート)or(Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>エッチャート))を向上することができる。またこのときSiO<sub>2</sub>エッチャート自体も大きくなるので、SiO<sub>2</sub>エッチャートを大きく低下させる公知技術と異なり、SiO<sub>2</sub>エッチャートを低下させることなく選択比を向上することができる。

【0036】また第1のガスは、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>保護性のいずれもが大きくSiO<sub>2</sub>付着性が小さくない第1の解離種を生成するガスであることにより、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>保護性のいずれもが大きくSiO<sub>2</sub>付着性が小さくない性質を有するエッティングガスを実現することができる。さらに第2のガスは、SiO<sub>2</sub>エッチャートが大きい第2の解離種を生成するガスであることにより、SiO<sub>2</sub>エッチャートが大きい性質を有するエッティングガスを実現することができる。また第1のガスは、Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>及びCl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>のうち少なくとも一方であることにより、Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>は、その解離種であるCl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>がSi保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>保護性・付着性のいずれもが大きく、またCl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>は、Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>そのままでSi保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>保護性が大きく、また解離種であるCF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>が付着性が大きいので、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>保護性のいずれもが大きく、かつSiO<sub>2</sub>付着性が大きい性質を有するエッティングガスを実現することができる。さらに第2のガスは、Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(m>n≥2)及びCF<sub>n</sub>のうち少なくとも一方であること

により、 $C_nF_m$ ,  $C_nF_{m-1}C$ ,  $C_nF_{m-2}C_2$ ,  $C_nF_{m-3}C_3$ ,  $C_nF_{m-4}C_4$ , 等の $C_nF_m$  ( $m > n \geq 2$ ) や $CF_n$ はいずれも $SiO_2$ エッティング性が大きいので、 $SiO_2$ エッティング性の大きい性質を有するエッティングガスを実現することができる。また第1のガスは、 $C_nF_m$ 及び $C_nF_{m-1}C$ のうち少なくとも一方であり、第2のガスが $C_nF_m$  ( $m > n \geq 2$ ) 及び $CF_n$ のうち少なくとも一方である。これにより、 $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ ,  $N$ 保護性については、 $C_nF_m$ はその解離種である $C_nF_m$ が大きくまた $C_nF_m$ はそのままでも大きい。そして $C_nF_m$ ,  $C_nF_{m-1}C$ ,  $C_nF_{m-2}C_2$ ,  $C_nF_{m-3}C_3$ ,  $C_nF_{m-4}C_4$ , 等の $C_nF_m$  ( $m > n \geq 2$ ) や $CF_n$ は $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ ,  $N$ 保護性は中程度である。よってこれらを混合しても、 $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ ,  $N$ 保護性は大きい。また $SiO_2$ 付着性については、 $C_nF_m$ ,  $C_nF_{m-1}C$ ,  $C_nF_{m-2}C_2$ ,  $C_nF_{m-3}C_3$ ,  $C_nF_{m-4}C_4$ , 等の $C_nF_m$  ( $m > n \geq 2$ ) や $CF_n$ は、小さいものも大きいものもあるが、 $C_nF_m$ はその解離種である $C_nF_m$ が大きくまた $C_nF_m$ も解離種である $CF_n$ ,  $CF_{n-1}C$ ,  $CF_{n-2}C_2$ が大きいので、これらを混合しても、少なくとも $SiO_2$ 付着性は小さくはならない。さらに、 $SiO_2$ エッティング性については、 $C_nF_m$ は解離種である $C_nF_m$ は中程度でありまた $C_nF_m$ も中程度であるが、 $C_nF_m$ ,  $C_nF_{m-1}C$ ,  $C_nF_{m-2}C_2$ ,  $C_nF_{m-3}C_3$ ,  $C_nF_{m-4}C_4$ , 等の $C_nF_m$  ( $m > n \geq 2$ ) や $CF_n$ はいずれも $SiO_2$ エッティング性が大きい。よって、これらを混合しても、 $SiO_2$ エッティング性は大きい。よって、 $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ ,  $N$ 保護性・ $SiO_2$ エッティング性が大きく、かつ、 $SiO_2$ 付着性が小さくないエッティングガスを実現することができる。さらに第1のガスは、 $CO$ 及び $C_2O$ の少なくとも一方をさらに含むことにより、 $CO$ 又は $C_2O$ の解離種の $C_2O$ は $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ ,  $N$ 保護性が大きいので第1のガスの他の成分の働きを補強する。またこのとき $CO$ 又は $C_2O$ の解離種の $C_2O$ の $SiO_2$ 付着性は中程度であるので第1のガスの他の成分の働きを阻害しない。また第1のガスは、 $C_2O$ であり、第2のガスが $C_nF_m$  ( $m > n \geq 2$ ) 及び $CF_n$ のうち少なくとも一方である。これにより、 $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ ,  $N$ 保護性については、 $C_2O$ はその解離種である $C_2O$ が大きい。そして $C_nF_m$ ,  $C_nF_{m-1}C$ ,  $C_nF_{m-2}C_2$ ,  $C_nF_{m-3}C_3$ ,  $C_nF_{m-4}C_4$ , 等の $C_nF_m$  ( $m > n \geq 2$ ) や $CF_n$ は $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ ,  $N$ 保護性は中程度である。よってこれらを混合しても、 $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ ,  $N$ 保護性は大きい。また $SiO_2$ 付着性については、 $C_nF_m$ ,  $C_nF_{m-1}C$ ,  $C_nF_{m-2}C_2$ ,  $C_nF_{m-3}C_3$ ,  $C_nF_{m-4}C_4$ , 等の $C_nF_m$  ( $m > n \geq 2$ ) や $CF_n$ は、小さいものも大きいものもあるが、 $C_2O$ はその解離種である $C_2O$ が比較的大きいので、これらを混合しても、少なくとも $SiO_2$ 付着性は小さくはならない。さらに、 $SiO_2$ エッティング性については、 $C_2O$ の解離種である $C_2O$ は小さいが、 $C_nF_m$ ,  $C_nF_{m-1}C$ ,  $C_nF_{m-2}C_2$ ,  $C_nF_{m-3}C_3$ ,  $C_nF_{m-4}C_4$ , 等の $C_nF_m$  ( $m > n \geq 2$ ) や $CF_n$ はいずれも $SiO_2$ エッティング性が大きい。

よって、これらを混合しても、 $SiO_2$ エッティング性は大きい。よって、 $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ ,  $N$ 保護性・ $SiO_2$ エッティング性が大きく、かつ $SiO_2$ 付着性が小さくないエッティングガスを実現することができる。さらに第1のガスは $CO$ であり、第2のガスは $C_2O$ である。これにより、 $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ ,  $N$ 保護性については、 $CO$ はともに大きい。そして $C_2O$ は $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ ,  $N$ 保護性は中程度である。よってこれらを混合しても、 $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ ,  $N$ 保護性は大きい。また $SiO_2$ 付着性については、 $C_2O$ が小さく $CO$ は中程度であるが、 $C_2O$ が解離して生じる $C_2O$ が大きいので、これらを混合しても、少なくとも $SiO_2$ 付着性は小さくはならない。さらに、 $SiO_2$ エッティング性については、 $CO$ は非常に小さいが、 $C_2O$ 及びその解離種である $C_2O$ が大きいので、これらを混合しても $SiO_2$ エッティング性は大きい。よって、 $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ ,  $N$ 保護性・ $SiO_2$ エッティング性が大きく、 $SiO_2$ 付着性が小さくないエッティングガスを実現することができる。また第1のガスである $C_2O$ を選択的に励起し解離させて第1の解離種を生成させる第3のガスをさらに含むことにより、第3のガスを適宜選択することでこの第3のガスに対応する $C_2O$ の解離種の生成を選択的に促進することができる。よって、所望の付着性・保護性・エッティング性を備えた $C_2O$ の解離種を得るよう $C_2O$ の解離経路を制御することができる。さらに第3のガスは、分子軌道計算による第1の解離種のしきいエネルギーとほぼ等しい準安定準位エネルギーを備えた不活性ガスである。ここで準安定状態の不活性ガスは励起エネルギーのほぼ等しい準位を持つ分子と相互作用してその分子を選択的に励起し解離する性質を有するので、結果として $C_2O$ を選択的に励起し解離させる手段を実現することができる。また第3のガスは、エッティングガス全体に対する体積比が50%以上であることにより、選択的励起促進作用を確実に行うことができる。さらに第3のガスは、 $He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$ ,  $Xe$ のうち少なくとも1つであることにより、それぞれは19.82 eV, 16.62 eV, 11.72 eV, 8.32 eVの準安定準位エネルギーを備える。よって、 $He$ は励起エネルギーが19.8 eVである $C_2O \rightarrow CF + CF^+$ の解離をさせることができ、 $Ne$ は励起エネルギーが16.2 eVである $C_2O \rightarrow CF + CF^+$ の解離をさせることができ、 $Ar$ は励起エネルギーが12.2 eVである $C_2O \rightarrow 2CF$ の解離をさせることができ、 $Xe$ は励起エネルギーが8.0 eVである $C_2O \rightarrow C_2O + F$ の解離と7.6 eVである $C_2O \rightarrow 2CF$ の解離をさせることができる。また第1の解離種は、 $C_2O$ ,  $CF$ 及び $CF^+$ のうち少なくとも1つであることにより、これらはすべて $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ ,  $N$ 保護性・ $SiO_2$ 付着性が大きいので、 $Si$ 保護性・レジ

11

ト保護性・Si, N, 保護性・SiO<sub>2</sub>のいずれもが大きい性質の第1のガスを実現することができる。さらに第3のガスはHeであり、第1の解離種はCF及びCF'であることにより、エッティングガスにHeを加えてC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>→CF+CF'の解離を起こさせる手段を実現することができる。また第3のガスはNeであり、第1の解離種はCF及びCF'であることにより、エッティングガスにNeを加えてC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>→CF+CF'の解離を起こさせる手段を実現することができる。さらに第3のガスはArであり、第1の解離種はCFであることにより、エッティングガスにArを加えてC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>→2CFの解離を起こさせる手段を実現することができる。また第3のガスはXeであり、第1の解離種はC<sub>2</sub>F及びCFであることにより、エッティングガスにXeを加えてC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>→C<sub>2</sub>F+F及びC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>→2CFの解離を起こさせる手段を実現することができる。さらに第1のガスはCO及びC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のうち少なくとも一方をさらに含むことにより、CO又はC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>はSi保護性・レジスト保護性・Si, N, 保護性が大きいので第1のガスの他の成分の働きを補強する。またこのときCO又はC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のSiO<sub>2</sub>付着性は中程度であるので第1のガスの他の成分の働きを阻害しない。

【0037】また第3のガスのエッティングガス全体に対する体積比を増加させることにより、中性解離種の密度を相対的に低下させ、イオン性解離種密度すなわちイオン密度を増加させることができる。したがって付着フルオロ膜に衝突するイオン数が増えるので、SiO<sub>2</sub>エッチレートを増加させることができる。

【0038】さらに第1のガスのエッティングガス全体に対する体積比を増加させ、SiO<sub>2</sub>酸化膜表面の活性サイトを増加させることにより、活性サイトにはCF<sub>2</sub>, COが付着しやすいので、結果としてSiO<sub>2</sub>酸化膜への中性解離種の付着レートが増加する。

【0039】

【実施例】本発明の実施例を図1～図10により説明する。本発明の第1の実施例を図1及び図2により説明する。本実施例によるエッティング方法を実施するエッティング装置を図2に示す。図2において、エッティング装置100は、上部にSiO<sub>2</sub>酸化膜(図示せず)が形成されたSi基板9が内部に配置される反応室3bと、ガス導入系5を介しエッティングガス21が導かれるプラズマ生成室3aと、を備えたエッティング容器3を有する。

【0040】また、図示しないSiO<sub>2</sub>酸化膜には所定のレジストによるパターンが形成されており、このレジストパターンは、SiO<sub>2</sub>酸化膜のみを所定形状にエッティングできるようなマスクとしての役割を果たす。さらに、エッティングガス21には、C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(m>n≥2又はn=4, m=1)で表されるガスと、C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(バーフルオロベンゼン)ガスとが含まれている。またエッティング容器3のプラズマ生成室3aには、マイクロ波導波管1

12

を通して2.45GHzのマイクロ波が導入され、またプラズマ生成室3aの外側に設置した磁石2により1KGauss程度の磁場が加えられる。これにより、プラズマ生成室3aに導かれたエッティングガス21には変動する電磁界が加えられることとなり、エッティングガス21は磁束密度が875Gaussに等しいECR位置6において電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ化されて解離し、イオン性解離種及び電子からなるプラズマ4と中性解離種とが生成する。

【0041】この生成された中性解離種・イオン性解離種は図示下方向に輸送されて反応室3b内に流入し、さらに反応室3b内をSi基板9方向に輸送される。そして中性解離種がフルオロ膜としてSi基板9のSiO<sub>2</sub>酸化膜上に付着するとともに、その付着した中性解離種にイオン性解離種が衝突することによってSiO<sub>2</sub>膜表面が所定の形状にエッティングされる。そしてこのとき、Si基板9を支持するウェハ支持台10は高周波電源11に接続されており、Si基板9には高周波が印加されて自己バイアスが生成され、これによってイオン性解離種のイオンエネルギーを制御することができる。

【0042】以上のように、本実施例は、エッティングガス21をプラズマ化して行うプラズマエッティング方法に係わるものであるが、その要部は、エッティングガス21の構成成分にある。すなわち、本実施例は、エッティングガス21の成分を適宜選定することにより、エッティングにおける選択比の向上を達成するものである。以下、このエッティングガス21の成分の選定について図1により説明する。

【0043】前述したように、Si基板9上のSiO<sub>2</sub>酸化膜のエッティングは、SiO<sub>2</sub>酸化膜の上にレジストによるパターンを形成し、これをマスクとしてSiO<sub>2</sub>酸化膜のみを所定形状にエッティングする。したがって、選択比の向上のためには、SiO<sub>2</sub>エッチレートと、Siエッチレート・レジストエッチレートとの比を大きくしなければならない。また近年、エッティングにより極細の溝を得ようとする場所の両側におけるSiとSiO<sub>2</sub>酸化膜との間に予めpolySiの電極を埋め込み、この後でエッティングを行うことにより高いアスペクト比を得る手法が行われており、この場合、そのpolySi電極の外側をSi, N, で覆う構造となるので、選択比の向上を考える場合には、このSi, N, エッチレートも考慮に入れる必要がある。よって、向上すべき選択比=(SiO<sub>2</sub>エッチレート)/(Siエッチレート)or(レジストエッチレート)or(Si, N, エッチレート))となって、選択比を大きくするには、SiO<sub>2</sub>エッチレートを相対的に大きくし、またSiエッチレート・レジストエッチレート・Si, N, エッチレートを相対的に小さくすればよいことになる。そして、エッティングガス21のSiO<sub>2</sub>エッチレートを大きくするためには、エッティングガス21のSiO<sub>2</sub>付着性が大きく(すなわち付着レートが大

40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1098 1099 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1198 1199 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1298 1299 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1398 1399 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1498 1499 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1598 1599 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1698 1699 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1798 1799 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1879 1880 1881 1882 1883 18

きく)かつSiO<sub>2</sub>エッティング性が大きければよい(又は、どちらか一方が中程度でも良い)。またエッティングガス21のSiエッチレート・レジストエッチレート・Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>エッチレートを小さくするためには、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>保護性がそれぞれ大きければよい。

【0044】一般に、エッティングガスに含まれる母ガス分子又はその母ガス分子が解離して発生する解離種(中性解離種・イオン性解離種)は、その種類によってSiO<sub>2</sub>付着性・SiO<sub>2</sub>エッティング性・Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>保護性の大小が異なる。本願発明者等は、従来エッティングガスとして一般的に用いられているC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>(m>n≥2又はm=4,n=1)のC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>系ガスに加え、CF<sub>2</sub>・C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>等のガス(以下適宜、これらすべてをまとめてCF系ガスという)と、さらにC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>の他にHを含むCHF<sub>2</sub>・CHF<sub>3</sub>等のガス(以下適宜CHF系ガスという)と、さらにH・F・O<sub>2</sub>・CO<sub>2</sub>・C<sub>2</sub>O等について、上記のSiO<sub>2</sub>付着性・SiO<sub>2</sub>エッティング性・Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>保護性の大小について検討を行い、図1に示す結果を得た。以下、これら母ガス分子及び解離種におけるSiO<sub>2</sub>付着性・SiO<sub>2</sub>エッティング性・Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>保護性につき順次説明する。

【0045】(1) SiO<sub>2</sub>付着性  
SiO<sub>2</sub>付着性は、母ガス分子・解離種の電子状態からおおよその性質を判断できる。スピンを持つ(環状結合や多重結合、スピン0の非結合電子対を持つ)分子であるC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、CF<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>等は、表面の不対電子の存在しないサイトであればスピンを保存する付着反応を起こすことができSiO<sub>2</sub>付着性が大きい。このCF<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、CF<sub>2</sub>の電子状態については、Phys. Rev. B45(1992)P11299~、若しくはPhys. Rev. A43(1991)P5810~、若しくはInt. J. Supercomp. Appl. 2, (1988)P58~に示された分子軌道計算から知ることができ、またCF<sub>2</sub>とCF<sub>3</sub>の付着膜上の付着率についてはJpn. J. Appl. Phys. Vol. 32(1993)pp. L690-L693に記載されているように実測値が存在する。

【0046】また、非結合電子対を持つスピン0の分子CF<sub>2</sub>、CO等は、金属表面や不対電子の存在する付着膜表面上のサイトであれば、スピンを保存する付着反応を起こせるので付着しやすいが、表面付着膜上の不対電子の寿命は衝突時間より短いので、付着膜上は付着しにくい。スピンを持つ(多重結合や環状結合、スピン0の非結合電子対を持たない)原子分子F<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CHF<sub>2</sub>等は、金属表面、多重結合や準安定な結合のある表面、スピン0の不対電子対のある表面では、比較的付着しやすい。よってこれらは、総合的にみてSiO<sub>2</sub>付着性の大きさとしては中程度である。さらに、多重結合や環状結合を持つスピン0の分子C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>等は、活性化エネルギーを乗り越える反応が必要

であることから、活性サイト以外では付着しにくいので、SiO<sub>2</sub>付着性は小さい。また、閉殻で安定な分子CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>等は、活性表面以外では付着しにくいので、SiO<sub>2</sub>付着性は非常に小さい。

【0047】(2) SiO<sub>2</sub>エッティング性  
SiO<sub>2</sub>エッティングのためには、Siをフッ化させ、Cを酸化させるCF系ガスが優れている傾向があり、特に、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>(m>n≥2又はn=1,m=4)で表されるC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>系ガス、すなわち、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、CF<sub>2</sub>等はSiO<sub>2</sub>エッティング性が大きい。またその他のCF系ガスのうちのCF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、CHF系ガスの1つであるCHF<sub>2</sub>等もSiO<sub>2</sub>エッティング性が大きい。一方、その他のCF系ガスのうち、F原子のC原子に対する比(以下適宜FC比という)が比較的小さいC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、CF<sub>2</sub>、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、CHF<sub>2</sub>、単原子分子であるF等はSiO<sub>2</sub>エッティング性の大きさとしては中程度である。例えばC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>は、SiO<sub>2</sub>と反応して、気化する分子SiF<sub>4</sub>と2COを生成できるので、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>を混合してもSiO<sub>2</sub>のエッティング性は阻害されない。また、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O、CH<sub>2</sub>F等はSiO<sub>2</sub>エッティング性が小さい。

【0048】(3) Si保護性 (4) レジスト保護性  
Siの保護及びレジストの保護のためには、フッ化反応を進める過剰なFの存在や、Cの酸化によりFを過剰にさせるOの存在が好ましくない傾向にあるが、Fを吸収するHの存在や、Fが少ない付着膜が表面に形成されることは好ましい傾向にある。上記種々の要因を勘案すると、CF系ガスのうちFC比が比較的小さいC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、及びCHF系ガスのうちのCHF<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CHF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>等は、Si保護性及びレジスト保護性が大きい。またCO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>Oは付着膜中に存在することによりFを希釈するのでSi保護性及びレジスト保護性が大きい。また、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>系ガスであるC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>等は、Si保護性及びレジスト保護性の大きさとしては中程度である。またCHF系ガスであるCHF<sub>2</sub>は、レジスト保護性は中程度であるがSi保護性はやや小さい。さらに、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>系ガスであるCF<sub>2</sub>、その他のCF系ガスであるCF<sub>3</sub>、及びO<sub>2</sub>、F等は、Si保護性・レジスト保護性が小さい。

【0049】(5) Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>保護性  
Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>保護のためには、フッ化反応を進める過剰なFの存在や、アンモニア化反応を進めるHの存在が好ましくない傾向がある。上記を勘案すると、CF系ガスのうちFC比が比較的小さいC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、CF<sub>2</sub>、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>等はSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>保護性が大きい。また、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>Oは付着膜中に存在することによりFを希釈するのでSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>保護性が大きい。また、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>系ガスであるC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>、その他のCF系ガスであるCF<sub>2</sub>等は、Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>保護性の大きさとしては中程度である。さらに、

CHF系ガスであるCH<sub>2</sub>F, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, CHF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>系ガスであるCF<sub>4</sub>、その他のCF系ガスであるCF<sub>3</sub>、及びH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等は、Si, N, 保護性が小さい。

【0050】上記の結果から、エッチングガス21のSiO<sub>2</sub>、エッチレートを大きくするものは、(1) SiO<sub>2</sub>、付着性、及び(2) SiO<sub>2</sub>、エッチング性の両方が大きい(又は一方が中程度でもよい)ものであるから、図1の上2段の両方において真ん中から右側にあるものである。またエッチングガス21のSiエッチレート・レジストエッチレート・Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>、エッチレートを小さくするものは、(3) Si保護性(4) レジスト保護性(5) Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>保護性のそれぞれが大きいものであるから、図1の下3段の全てにおいて右側にあるものである。

【0051】以上において、本実施例のエッチングガス21は、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(バーフルオロベンゼン)ガスとC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(m>n≥2又はn=4,m=1)で表されるガスとを含んでいる。Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>保護性については、(3)(4)(5)で検討したように、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>はその解離種であるC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>が大きい。そしてC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(m>n≥2又はn=4,m=1)はSi保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>保護性は中程度であってC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の特性を阻害しない。よってこれらの混合気体であるエッチングガス21はSi保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>保護性が大きくなる。またSiO<sub>2</sub>付着性については、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(m>n≥2又はn=4,m=1)は、小さいものも大きいものもあるが、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>の解離種であるC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>が大きいので、これらの混合気体であるエッチングガス21は、少なくともSiO<sub>2</sub>付着性は小さくはならない(中程度以上である)。さらに、SiO<sub>2</sub>エッチング性については、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>の解離種であるC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>が中程度であるが、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(m>n≥2又はn=4,m=1)はいずれも大きい。よって、これらの混合気体であるエッチングガス21もSiO<sub>2</sub>エッチング性は大きい。

【0052】したがって、本実施例のエッチングガス21は、SiO<sub>2</sub>エッチング性・Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>保護性のすべてが大きく、SiO<sub>2</sub>付着性が小さくない性質を有することがわかる。

【0053】以上説明したように、本実施例によれば、エッチングガス21が、SiO<sub>2</sub>エッチング性・Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>保護性のすべてが大きく、SiO<sub>2</sub>付着性が小さくない性質を有するので、選択比((SiO<sub>2</sub>エッチレート)/(Siエッチレート)or(レジストエッチレート)or(Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>エッチレート))を向上することができる。したがって例えば、64MDR AM(0.3μm)以降のプロセスで必要となる高アスペクト比形状のエッチングが可能となる。またこのときSiO<sub>2</sub>エッチレート自体も大きくなるので、SiO<sub>2</sub>エッチレートを大きく低下させる公知技術と異なり、SiO<sub>2</sub>エッチレートを大きく低下させることなく選択比を向上することができる。

【0054】なお、上記実施例においては、エッチングガス21はC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(バーフルオロベンゼン)を含んでいたが、これに代わってC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>でもよい。この場合にもC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>と同様、上記(3)(4)(5)で考察したように、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>保護性のすべてが大きくなる。またSiO<sub>2</sub>付着性については、

(1)で考察したようにC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>そのものはSiO<sub>2</sub>付着性は小さい。しかし、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>が解離すると解離種としてC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、CFが生じ、これらのSiO<sub>2</sub>付着性は非常に大きい。よって、この場合についても同様の効果を得ることができる。

【0055】また、上記実施例のエッチングガス21はC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(バーフルオロベンゼン)を含んでいたが、さらにCO又はC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含んでもよい。この場合CO、またはC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>がC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>→CO+COと解離して生じるCOは、上記(3)(4)(5)で考察したように、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>と同様Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>保護性のすべてが大きいので、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>によるこれらの働きを補強する役割を果たす。また上記(1)で考察したように、SiO<sub>2</sub>付着性についてはC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>のように大きくないが、小さくはなく中程度であるのでC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>によるこの働きを阻害しない。よって、この場合についても同様の効果を得ることができる。エッチングガス21がC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>でなくC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>を含んでいた場合も同様である。さらに、上記実施例のエッチングガス21の変形例として、COとC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>とを含む構成でも良い。この場合、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>保護性については、上記(3)(4)(5)で考察したようにCOは大きい。そしてC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>はSi保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>保護性は中程度である。よってこれらを混合したエッチングガス21も、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>保護性は大きい。またSiO<sub>2</sub>付着性については、上記(1)で考察したようにC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>が小さくCOは中程度であるが、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>が解離して生じるCOが大きいので、これらを混合したエッチングガス21は、少なくともSiO<sub>2</sub>付着性は小さくはならない。さらに、SiO<sub>2</sub>エッチング性については、上記(2)で考察したようにCOは非常に小さいが、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>及びその解離種であるC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>が大きいので、これらを混合したエッチングガス21もSiO<sub>2</sub>エッチング性は大きい。よって、この場合についても同様の効果を得ることができる。

【0056】また、上記実施例のエッチングガス21のさらなる変形例として、エッチングガス21に含まれていたC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(バーフルオロベンゼン)の代わりにC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を用いる構成でもよい。この場合にはC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の解離種であるCOが、上記(3)(4)(5)で考察したように、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>保護性のすべてが大きくなる。またSiO<sub>2</sub>付着性については、

(1) で考察したように、C, O, の解離種の C, O の SiO<sub>2</sub> 付着性は C, F, ほどではないが比較的大きい。よって、この場合についても同様の効果を得ることができる。

【0057】さらに、上記実施例においては、ECR 位置で電子サイクロトロン共鳴によってプラズマ化を行うエッティング装置 100 を用いたが、これに限られるものではなく、他の方式のエッティング装置を用いても良い。この他の方式のエッティング装置を用いる変形例を以下、図 3～図 5 により説明する。第 1 の実施例と同等の部材には同一の番号を付す。第 1 の変形例によるエッティング装置 200 を図 3 に示す。図 3 において、エッティング装置 200 は RIE (Reactive Ion Etching) 装置と呼ばれるものであり、ガス導入系 5 を介してエッティングガス 21 が導かれる真空容器 13 を有する。真空容器 13 の内部には平行に並べられた上部電極 12U, 下部電極 12L が設けられており、下部電極 12L の上には、上部に SiO<sub>2</sub> 酸化膜 (図示せず) が形成された Si 基板 9 が載置されている。上部電極 12U・下部電極 12L 間には高周波電源 23 によって高周波電圧が印加され、これによって真空容器 13 に導かれたエッティングガス 21 は変動する電磁界が加えられることとなり、エッティングガス 21 はプラズマ化されて解離・電離し、イオン性解離種及び電子からなるプラズマと中性解離種とが生成する。そして第 1 の実施例同様、Si 基板 9 の SiO<sub>2</sub> 酸化膜上に付着した中性解離種にイオン性解離種が衝突し SiO<sub>2</sub> 膜表面が所定の形状にエッティングされる。

【0058】本変形例によるエッティング装置 200 を用いた場合も、第 1 の実施例と同様の効果を得る。なお、図 4 に示すように、エッティング装置 200 の真空容器 13 の外側に磁石 (磁場コイル) 14 を設けた構成であるエッティング装置 210 を用いてもよく、この場合も同様の効果を得る。

【0059】第 2 の変形例によるエッティング装置 300 を図 5 に示す。図 5 において、エッティング装置 300 は、上部に SiO<sub>2</sub> 酸化膜 (図示せず) が形成された Si 基板 9 が内部に配置される真空容器 17b と、ガス導入系 5 を介してエッティングガス 21 が導かれる石英製の円筒 17a と、を備えたエッティング容器 17 を有する。

【0060】エッティング容器 17 の円筒 17a にはアンテナ 16 が設けられており、アンテナ 16 には高周波電源 24 によって高周波が印加されて円筒 17a 内に電磁波が導入される。また円筒 17a 及び真空容器 17b の外側には 2 重のコイル 18 が設置されており、これらのコイル 18 が軸方向の磁界を発生させる。円筒 17a から真空容器 17b に導かれたエッティングガス 21 は、この電磁波と軸方向磁界とによって変動する電磁界が加えられることとなり、プラズマ化されて解離・電離し、イオン性解離種及び電子からなるプラズマ 25 と中性解離種とが生成する。そして第 1 の実施例同様、Si 基板 9

の SiO<sub>2</sub> 酸化膜上に付着した中性解離種にイオン性解離種が衝突し SiO<sub>2</sub> 膜表面が所定の形状にエッティングされる。またこのとき、第 1 の実施例同様、Si 基板 9 を支持するウェハ支持台 10 は高周波電源 11 に接続されており、Si 基板 9 には高周波が印加されて自己バイアスが生成され、これによってイオン性解離種のイオンエネルギーを制御することができる。

【0061】本変形例によるエッティング装置 300 を用いた場合も、第 1 の実施例と同様の効果を得る。なお、エッティングガス 21 に解離させなくてよい成分 (例えば CO 等) を含む場合には、この成分のみを別途真空容器 17b に設けたガス導入系 26 を介して真空容器 17b に導入し、真空容器 17b 内でエッティングガス 21 の残りの成分と混合しても良い。

【0062】本発明の第 2 の実施例を図 6～図 10 により説明する。第 1 の実施例と同等の部材については同一の符号を付す。本実施例は、第 1 の実施例と同様にエッティングガスの成分に係わるものであるが、エッティングガスに不活性ガスを加えてエッティングガスの解離を制御し、所望の特性の解離種を生成させることによって選択比の向上を達成するものである。本実施例によるエッティング方法を実施するエッティング装置を図 6 に示す。図 6 において、エッティング装置 400 は、上部に SiO<sub>2</sub> 酸化膜 (図示せず) が形成された Si 基板 9 が内部に配置されるとともにガス導入系 29 を介してエッティングガス 21B が導かれる反応室 3b と、ガス導入系 5 を介してエッティングガス 21A が導かれるプラズマ生成室 3a と、を備えたエッティング容器 3 を有する。エッティングガス 21A は不活性ガスである He ガスであり、またエッティングガス 21B には C<sub>n</sub>F<sub>m</sub> (m > n ≥ 2 又は n = 4, m = 1) で表されるガスと C<sub>n</sub>F<sub>m</sub> ガスとが含まれている。また He ガス 21A はエッティングガス 21 全体 (すなわち He ガス 21A とエッティングガス 21B の和) に対する体積比が 50% 以上であるように供給されている。

【0063】第 1 の実施例のエッティング装置 100 と同様、エッティング容器 3 のプラズマ生成室 3a には、マイクロ波導波管 1 を通してマイクロ波が導入され、またプラズマ生成室 3a の外側に設置した磁石 2 により磁場が加えられる。これにより、プラズマ生成室 3a に導かれた He ガス 21A には変動する電磁界が加えられることとなって He ガス 21A はプラズマ化されて解離し、イオン性解離種、準安定原子及び電子からなるプラズマ 4 が生成する。

【0064】ここで、プラズマ生成室 3a と反応室 3b の境界には複数のグリッド電極 19 が設置されるとともにその電位が正負交互になっており、これによってプラズマ生成室 3a 中を図示下方向に輸送されてきたプラズマ 4 の電子・イオン性解離種・準安定原子のうち、イオン性解離種と準安定原子だけが反応室 3b 内に取り出される。そして準安定原子は電界の影響を受けず等方的に

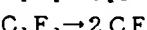
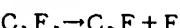
反応室3b内に拡散し、ガス導入系29を介し導入されたエッティングガス21Bと準安定原子とが反応室3b内で相互作用して（後述）特定の解離経路による特定の解離種（例えばCFとCF<sup>+</sup>）を生成させる。

【0065】そして、この特定の解離経路によって生じた中性解離種（例えばCF）がフルオロ膜としてSi基板9のSiO<sub>2</sub>酸化膜上に付着するとともに、ヘリウムガス21Aからのイオン性解離種又は特定の解離経路によって生じたイオン性解離種（例えばCF<sup>+</sup>）がその付着した中性解離種に衝突し、これによってSiO<sub>2</sub>膜表面が所定の形状にエッティングされる。そしてこのとき、第1の実施例と同様、Si基板9を支持するウェハ支持台10は高周波電源11に接続されており、イオン性解離種のイオンエネルギーを制御できる。

【0066】以上のように、本実施例も第1の実施例と同様、エッティングガス21をプラズマ化して行うプラズマエッティング方法に係るものであるが、その要部は、Heガス21Aを加えることにある。すなわち、本実施例は、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>（m>n≥2又はn=4, m=1）ガスとC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>ガスとが含まれるエッティングガス21BにHeガス21Aを加えてこれらを相互作用させることにより、エッティングガス21Bの解離経路を制御して所望の解離種を発生させることにより、エッティングにおける選択比の向上を達成するものである。以下、このHeガス21Aとエッティングガス21Bとの相互作用について図7～図9により説明する。

【0067】上述した第1の実施例は、母ガス自体又は母ガスから発生する解離種の性質（SiO<sub>2</sub>付着性・SiO<sub>2</sub>エッティング性・Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>n</sub>N<sub>x</sub>保護性）に鑑み、選択比の向上に適した性質を有する母ガスを選択するものであった。本実施例においては、その母ガスとしてC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>を選択した場合、さらに選択比を確実に向上させるべくそのC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>の解離経路を制御し解離種を選択的に発生させるものである。

【0068】C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>の解離には以下の3つの解離パターンがある。



このように、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>は解離経路によってC<sub>n</sub>F, CF, C, F<sup>+</sup>の4種類の解離種が発生し得る。そして、第1の実施例で説明したように、これらのそれぞれは、SiO<sub>2</sub>付着性・SiO<sub>2</sub>エッティング性・Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>n</sub>N<sub>x</sub>保護性の大きさが異なる。

【0069】すなわち、第1の実施例の（1）で考察したように（以下図1参照）、SiO<sub>2</sub>付着性についてはCFが最も大きく、次いでC<sub>n</sub>Fが大きい。Fは中程度である。なおCF<sup>+</sup>はイオン性解離種であるので付着を行わない。また（2）で考察したように、SiO<sub>2</sub>エッティング性についてはCF, C, F, Fいずれも中程度であ

るが、その大きさはCFがいちばん大きく、次いでC<sub>n</sub>Fが大きく、Fはやや劣る。また第1の実施例においては特に説明しなかったが、CFの特性はCFとほぼ同様であるので、図1中にかっこ書きで追加して示す（以下同じ）。さらに（3）（4）（5）で考察したように、Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>n</sub>N<sub>x</sub>保護性についてはC<sub>n</sub>Fが最も大きく、次いでCF（及びCF<sup>+</sup>）が大きい。またFは非常に小さい。

【0070】上記のような解離経路が存在するC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>であるが、このいずれの解離が生じるかを判定するためには、分子軌道計算に基づいて原子間の結合次数を評価することにより、負の結合次数から分子軌道の反結合性と解離経路及び解離種とを特定できることが知られている。Phys.Rev.B45(1992)P11299～；Phys.Rev.A43(1991)P5810～；Int.J.Supercomp.Appl.2,(1988)P58～に示された分子軌道計算により評価したC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>（FC≡CF）の解離特性を図7に示す。なおこのときしきいエネルギーとは分子軌道計算による励起軌道とのエネルギー差を示している。図7によれば、しきいエネルギーの値によって解離種が異なってくることがわかる。

【0071】ここにおいて、一般に、準安定状態の不活性ガスが、励起エネルギーの近い準位を持つ分子と相互作用してその分子を励起できることが知られている。

「電離気体の原子・分子過程」（東京電気大学出版局）p.142に示された不活性ガスの準安定準位エネルギーを図8に示す。

【0072】したがって、図8に示された不活性ガスの準安定準位エネルギーの値と図7に示されたC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>の解離種のしきいエネルギーの値とがほぼ等しければ、その準安定状態の不活性ガスとC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>との相互作用により該当する解離種を生成させることができる。この場合、以下のような解離の例が考えられる。

【0073】He（準安定準位エネルギーの1つが19.82eV）を用いることにより、  
C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>→CF+CF<sup>+</sup>（しきいエネルギー19.8eV）

Ne（準安定準位エネルギーの1つが16.62eV）を用いることにより、  
C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>→CF+CF<sup>+</sup>（しきいエネルギー16.2eV）

Ar（準安定準位エネルギーの1つが11.72eV）を用いることにより、  
C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>→2CF（しきいエネルギー12.2eV）

Xe（準安定準位エネルギーの1つが8.32eV）を用いることにより、  
C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>→C<sub>n</sub>F+F（しきいエネルギー8.0eV）  
若しくは、  
C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>→2CF（しきいエネルギー7.6eV）

以上の不活性ガスとこれに対応するC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>の解離種との組み合わせを図9にまとめて示す。

【0074】ところで、図7に示す解離種のしきいエネルギーの算出においては、前述したように分子軌道計算によって算出を行ったが、この分子軌道計算自体の精度がどの程度であるかが問題となる。そこでこの精度を検証するために、He及びArがSiH<sub>4</sub>を選択的に解離する場合のしきいエネルギーを上記図7と同様の計算によって求めた。

【0075】すなわち、Heを用いてSiH<sub>4</sub>→SiH<sub>3</sub><sup>+</sup>+Si<sup>+</sup>の解離をさせる場合には、分子軌道計算によるしきいエネルギーは21.2 eVとなり、また、Arを用いてSiH<sub>4</sub>→SiH<sub>3</sub><sup>+</sup>+SiH<sup>+</sup>+Si<sup>+</sup>の解離をさせる場合には、分子軌道計算によるしきいエネルギーは12.2 eVとなる。

【0076】そしてこれらの計算値と、既に実測されているこのHe及びArの準安定準位エネルギー(Chem. Phys. Lett. 158(1989) P470~によれば、それぞれ21.2 eV及び11.7 eV)とを比較した。これを図10にまとめて示す。

【0077】He及びArとも、実測値と計算値との差は1 eV以内であり、分子軌道計算によても、解離種のエネルギーをある程度の精度で予測できることが判った。これにより、先に示した図7、図8、図9において行った不活性ガスとC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の解離種との対応関係の妥当性が証明された。

【0078】以上説明したように、本実施例によれば、プラズマ生成室3a内でプラズマ化されて準安定状態に励起されたHeガス21Aが、Heの準安定準位エネルギーのうちの1つの19.8 eV近傍において、エッティングガス21Bに含まれているC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>と相互作用し、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>→CF+CF<sup>+</sup> (しきいエネルギー19.8 eV)

の励起・解離を選択的に行わせることができる。そしてこのように解離経路及び解離種を制御するので、この解離種の有する所望の性質(SiO<sub>2</sub>付着性・SiO<sub>2</sub>エッティング性・Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>保護性)を得て、選択比を向上させることができる。またHeガス21Aはエッティングガス全体に対する体積比が50%以上であるので、この選択的解離促進作用を確実に行うことができる。

【0079】なお、上記実施例においては、エッティングガス21AはHeであったが、これに限らず、前述したような他の不活性ガスすなわち、Ne, Ar, Xeを用いてもよい。この場合、Ne(準安定準位エネルギーの1つが16.62 eV)を用いることにより、

C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>→CF+CF<sup>+</sup> (しきいエネルギー16.2 eV)の解離を生じさせ、Ar(準安定準位エネルギーの1つが11.72 eV)を用いることにより、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>→2CF (しきいエネルギー12.2 eV)の解離を生じさせ、Xe(準安定準位エネルギーの1つが8.3 eV)を用いることにより、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>→CF+F (しきい

エネルギー8.0 eV)若しくは、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>→2CF

(しきいエネルギー7.6 eV)の解離を生じさせることができるので、上記と同様、これらの解離種の有する所望の性質(SiO<sub>2</sub>付着性・SiO<sub>2</sub>エッティング性・Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>保護性)を得ることができる。

【0080】また、上記実施例においては、エッティングガス21BはC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガスとC<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (m>n≥2又はn=4, m=1)ガスとを含んでいたが、第1の実施例と同様、さらにCO又はC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含んでもよい。この場合CO<sub>2</sub>又はC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>がC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>→CO+COと解離して生じるCOは、第1の実施例の上記(3)(4)(5)で考察したように、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (又はその解離種)と同様Si保護性・レジスト保護性・Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>保護性のすべてが大きいので、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>のこれらの働きを補強する役割を果たす。また第1の実施例の(1)で考察したように、SiO<sub>2</sub>付着性についてはC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の解離種であるCO又はCFのように大きくなれないが、小さくはなく中程度であるでCO<sub>2</sub>の働きを阻害しない。よって、この場合についても同様の効果を得ることができる。

【0081】さらに、上記実施例においては、不活性ガスでC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の解離経路を制御することにより解離種を選択し選択比を向上させたが、かかる不活性ガスを加えた場合において、さらに細かく、SiO<sub>2</sub>エッチレートや付着レートの制御を行ってさらなる選択比の向上を図ることもできる。この変形例を以下に説明する。

【0082】①SiO<sub>2</sub>エッチレートの制御

前述したように、He等の不活性ガスが励起されて準安定状態になる場合、自らが解離してイオン性解離種・準安定原子・電子が生じる。すなわち解離種としてはイオン性解離種のみが生じ、中性解離種は生じない。よってHeガス21A等不活性ガスのエッティングガス21全体に対する体積比(混合比)を増加させることにより、反応室3b内の中性解離種の密度を相対的に低下させ、イオン性解離種密度すなわちイオン密度を増加させることができる。したがって付着フルオロ膜に衝突するイオン数が増えるので、SiO<sub>2</sub>エッチレートを増加させることができる。また例えば、CO, Ne, Heの混合はイオン密度を減少させ、Kr, Xeの混合はイオン密度を増加させる。またエッチレートの調節では、この他にガス流量やマイクロ波パワー、圧力を変化させても良い。

【0083】②付着レートの制御

エッティングガス21Bに含まれるC<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (FC≡CF)は、そのエッティングガス21全体に対する体積比(混合比)を増すことによってSiO<sub>2</sub>酸化膜表面の活性サイトを増加させるはたらきを有する。そしてこの活性サイトにはCF<sub>2</sub>, COが付着しやすいことから、結果としてSiO<sub>2</sub>酸化膜への中性解離種の付着レートが増加することになる。このため、ガス流量やマイクロ波パワー、圧力を変化させずに、イオン密度をほとんど変化させず

に付着レートを変化させることができる。またこのとき、 $C, F$ から発生し $SiO$ 酸化膜に付着する中性解離種( $CF, C, F$ 等)は反応性が高いので、気相中の衝突で反応を起こしその特性を失う可能性がある。そこで、この中性解離種を効果的に使用するべく、反応室3b内におけるエッティングガス21Bの分圧を調節することにより、これら中性解離種と $C, F$ 。 $(m > n \geq 2$ 又は $n = 4, m = 1$ )ガス等との衝突頻度を変化させ、 $SiO$ 酸化膜表面への付着レートを制御することができる。なおエッティングガス21Bの分圧を変化させる範囲は、 $C, F$ 。 $(m > n \geq 2$ 又は $n = 4, m = 1$ )ガス等との衝突の平均自由行程が反応室3bの大きさの1/10以上になるようにすることが好ましい。

【0084】以上②に基づき、エッティングガス21全体に対する不活性ガスの混合比又は $FC \equiv CF$ の混合比、並びにエッティングガス21Bの分圧を調節することにより、付着レート又は $SiO$ 、エッティングレートを独立に制御できる。これにより、上記第2の実施例による方法で $C, F$ の解離経路を選択的に制御し、さらに、不活性ガス又は $FC \equiv CF$ の混合比を調節して選択比を制御し、所望の選択比を得ることができる。

#### 【0085】

【発明の効果】本発明によれば、エッティングガスの備えた第1のガスが、 $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ 、 $N$ 保護性が大きい性質を有するので、 $Si$ エッチレート・レジストエッチレート・ $Si, N$ 、エッチレートが小さくなる。また第1のガスが $SiO$ 、付着性が小さくない性質を有するとともに第2のガスが $SiO$ 、エッティング性が大きい性質を有するので、 $SiO$ 、エッチレートが大きくなる。よって、結果として選択比 $((SiO, エッチレート)/(Si エッチレート) or (レジストエッチレート) or (Si, N, エッチレート))$ を向上することができる。したがって例えば、64MDRAM(0.3μm)以降のプロセスで必要となる高アスペクト比形状のエッティングが可能となる。またこのとき $SiO$ 、エッチレート自体も大きくなるので、 $SiO$ 、エッチレートを大きく低下させることなく選択比を向上することができる。

【0086】また第1のガスは、 $CO$ 及び $C, O$ のうち少なくとも一方をさらに含むので、 $CO$ 又は $C, O$ は $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si, N$ 保護性が大きいので第1のガスの他の成分の働きを補強する。またこのとき $CO$ 又は $C, O$ の $SiO$ 付着性は中程度であるので第1のガスの他の成分の働きを阻害しない。さらに第1のガスである $C, F$ を選択的に励起し解離させて第1の解離種を生成させる第3のガスをさらに含むので、第3のガスを適宜選択することでこの第3のガスに対応する $C, F$ の解離種の生成を選択的に促進することができる。よって、所望の付着性・保護性・エッティング性を備えた $C, F$ の解離種を得るよう $C, F$ の解離経路を制

10

20

30

40

40

50

御することができる。また第3のガスは、エッティングガス全体に対する体積比が50%以上であるので、選択的励起促進作用を確実に行うことができる。さらに $He$ 、 $Ne$ 、 $Ar$ 、 $Xe$ のうち少なくとも1つである $He$ は励起エネルギーが19.8eVである $C, F \rightarrow CF + CF'$ の解離をさせることができ、 $Ne$ は励起エネルギーが16.2eVである $C, F \rightarrow CF + CF'$ の解離をさせることができ、 $Ar$ は励起エネルギーが12.2eVである $C, F \rightarrow 2CF$ の解離をさせることができ、 $Xe$ は励起エネルギーが8.0eVである $C, F \rightarrow C, F + F$ の解離と7.6eVである $C, F \rightarrow 2CF$ の解離をさせることができる。また第3のガスのエッティングガス全体に対する体積比を増加させるので、付着フルオロ膜に衝突するイオン数が増え、 $SiO$ 、エッチレートを増加させることができる。よって選択比を向上させることができる。さらに第1のガスのエッティングガス全体に対する体積比を増加させ、 $SiO$ 酸化膜表面の活性サイトを増加させて、結果として $SiO$ 酸化膜への中性解離種の付着レートを増加することができる。よってエッチレートを増加させて選択比を向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】母ガス分子及び解離種の $SiO$ 、付着性・ $SiO$ 、エッティング性・ $Si$ 保護性・レジスト保護性・ $Si$ 、 $N$ 保護性を示す図である。

【図2】本発明の第1の実施例によるエッティング方法を実施するエッティング装置の構成を示す概念図である。

【図3】第1の実施例の変形例によるエッティング装置の構成を示す概念図である。

【図4】第1の実施例の変形例によるエッティング装置の構成を示す概念図である。

【図5】第1の実施例の変形例によるエッティング装置の構成を示す概念図である。

【図6】本発明の第2の実施例によるエッティング装置の構成を示す概念図である。

【図7】分子軌道計算により評価した $C, F$ の解離特性を示す図である。

【図8】不活性ガスの準安定準位エネルギーを示す図である。

【図9】不活性ガスとこれに対応する $C, F$ の解離種との組み合わせを示す図である。

【図10】 $He \cdot Ar$ の準安定準位エネルギーの実測値と分子軌道計算によるしきいエネルギーを比較して示す図である。

#### 【符号の説明】

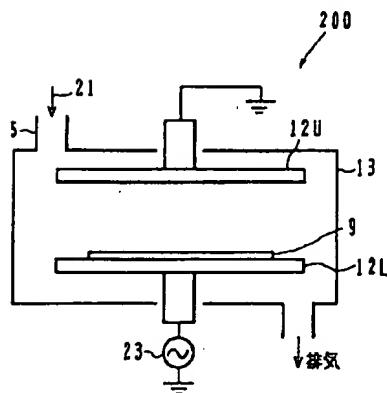
- 1 マイクロ波導波管
- 2 磁石
- 3 エッティング容器
- 3a プラズマ生成室
- 3b 反応室

4	プラズマ	* 18	コイル
5	ガス導入系	19	グリッド電極
6	ECR位置	21	エッティングガス
9	Si基板	21A	エッティングガス
10	ウェハ支持台	21B	エッティングガス
11	高周波電源	23	高周波電源
12L	電極	25	プラズマ
12U	電極	26	ガス導入系
13	真空容器	29	ガス導入系
14	磁石	100	エッティング装置
16	アンテナ	200	エッティング装置
17	エッティング容器	210	エッティング装置
17a	円筒	300	エッティング装置
17b	真空容器	400	エッティング装置

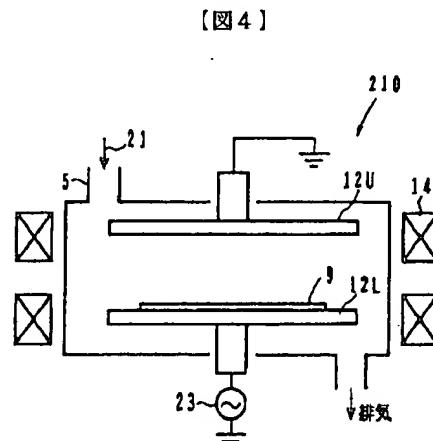
【図1】

寄与	小	中	大
(1) SiO <sub>2</sub> 導電性	CF <sub>4</sub> , CHF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , CH <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	CF <sub>4</sub> , F, CF <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> O, CO, CHF <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	CF <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , CF, C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
(2) SiO <sub>2</sub> エッティング性	CO, O <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , H, C <sub>2</sub> O	CHF <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , F, CH <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CF, (CF <sup>+</sup> )	CF <sub>4</sub> , CF <sub>2</sub> , CHF <sub>3</sub> , CF <sub>3</sub> , CF <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
(3) Si導電性	O <sub>2</sub> , CF <sub>4</sub> , CHF <sub>3</sub> , F, CF <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	CF <sub>4</sub> , CF, (CF <sup>+</sup> ), C <sub>2</sub> F, CO, C <sub>2</sub> O, CHF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
(4) レタス導電性	O <sub>2</sub> , CF <sub>4</sub> , F, CF <sub>4</sub>	CHF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , CF <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> , CF, (CF <sup>+</sup> ), C <sub>2</sub> F, CO, C <sub>2</sub> O, CHF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
(5) Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 導電性	CH <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , CH <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , CHF <sub>3</sub> , CHF <sub>2</sub> , H, F, O <sub>2</sub> , CF <sub>4</sub> , CHF <sub>3</sub> , CF <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , CF <sub>2</sub>	CF, (CF <sup>+</sup> ), C <sub>2</sub> F, CO, C <sub>2</sub> O, C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>2</sub>

【図3】

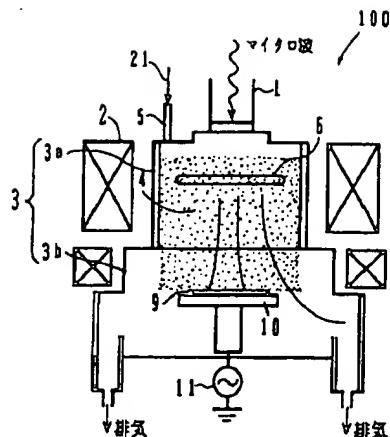


12L:電極  
12U:電極  
13:真空容器  
200:エッティング装置



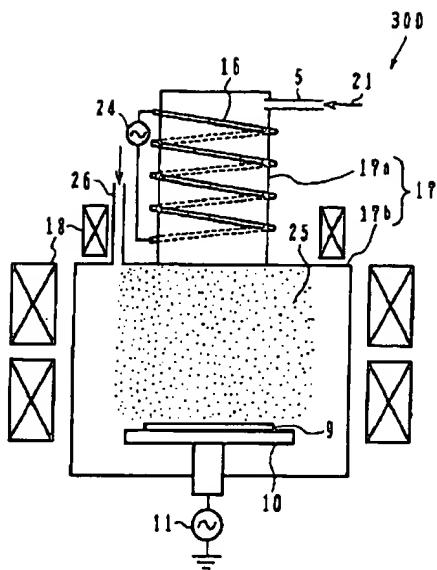
14:磁石  
23:高周波電源  
210:エッティング装置

【図2】



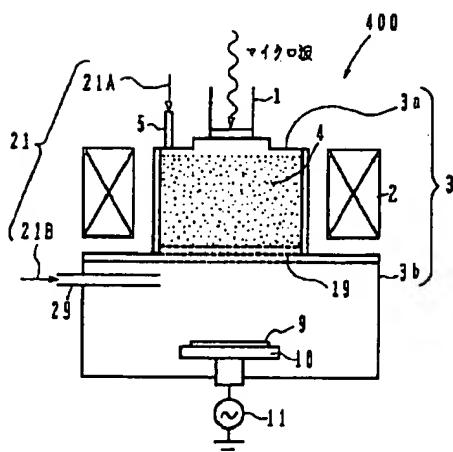
1:マイクロ波導波管  
2:磁石  
3:エッチング容器  
3a:プラズマ生成室  
3b:反応室  
4:プラズマ  
5:ガス導入系  
6:ECR位置  
9:SI基板  
10:ウェーハ支持台  
11:高周波電源  
100:エッチング装置

【図5】



16:アンテナ  
17:エッチング容器  
17a:円筒  
17b:真空容器  
18:コイル  
25:プラズマ  
26:ガス導入系  
300:エッチング装置

【図6】



19:グリッド電極  
21:エッチングガス  
21A:エッチングガス  
21B:エッチングガス  
29:ガス導入系  
400:エッチング装置

【図7】

原反応	しきいエネルギー	原反応	しきいエネルギー
$C_2F_4 + F$	5.0 eV	$2CF, C_2F_4 + F$	13.8 eV (原反応する吸収に追加)
$2CF$	1.6 eV	$CF, CF +$	15.2 eV
$C_2F_4 + F$	8.0 eV	$CF, CF +$	17.3 eV
$2CF$	12.2 eV	$CF, CF +$	19.8 eV

【図8】

不活性ガス元素	原反応吸収エネルギー (eV)
He	19.82, 20.61
Ne	16.62, 16.72
Ar	11.55, 11.72
Kr	9.92, 10.56
Xe	8.32, 9.45

【図9】

不活性ガス	He	Ne	Ar	Xe
原反応	$CF, CF +$	$CF, CF +$	$CF$	$CF, CF$

【図10】

ガス	実測半安定母位 エネルギー	計算による しきいエネルギー	計算中間経路	解説目 (実測と一致)
He	21.2eV	21.2eV (反結合吸収)	なし	SiHx+ Si+
Ar	11.7eV	12.2eV (非反結合吸収)	1.6~8.8eVの 反結合吸収に 沿う	SiHx SiH* Si+